

На правах рукописи

ТУРСУНБАДАЛОВ ШЕРАЛИ ТОШМУХАМАТОВИЧ

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ В
СИСТЕМЕ Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O ПРИ 0 И 25⁰С**

02.00.01 - неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук**



ДУШАНБЕ – 2010

Работа выполнена на кафедре «Общая и неорганическая химия» Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни

Научный руководитель: заслуженный деятель науки и техники РТ,
доктор химических наук,
профессор Солиев Лутфулло

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Джураев Тухтасун Джураевич

кандидат химических наук
Тошов Аъзамджон Фозилович

Ведущая организация: Таджикский национальный Университет,
кафедра неорганической химии

Защита диссертации состоится « 14 » июля 2010 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: gulchera@list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии АН Республики Таджикистан

Автореферат разослан « 4 » июня 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Касымова Г. Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Исследование многокомпонентных, в том числе водно-солевых, систем является одной из актуальных задач химии. Оно необходимо не только для определения закономерностей, регулирующих состояния фазовых равновесий и растворимости в них, но и крайне важно для установления оптимальных концентрационных и температурных условий переработки полиминерального природного и сложного технического сырья.

В то же время исследование многокомпонентных систем сопряжено со многими трудностями, главными из которых являются: большие материальные затраты и времени при экспериментировании; сложности в идентификации равновесных твёрдых фаз; невозможности отображения обнаруженных закономерностей с помощью геометрических фигур реального трехмерного пространства и т.д.

В связи этим существует настоятельная необходимость в поиске и применении новых методов исследования многокомпонентных систем, позволяющих получить максимум информации о закономерностях фазовых равновесий в многокомпонентных системах при наименьшей затрате материальных ресурсов и времени.

Выбор темы диссертационной работы, кроме научно-теоретического значения получаемых результатов, обоснован еще тем, что исследуемая система является составной частью более сложной шестикомпонентной системы из сульфатов, карбонатов, гидрокарбонатов, фторидов натрия и калия, закономерности фазовых равновесий в которой определяют условия комплексной переработки жидких отходов производства алюминия, в том числе на Таджикском алюминиевом заводе г. Гурсунзаде.

Диссертационная работа выполнялась согласно плану НИР «Разработка и применение метода прогнозирования фазовых равновесий в многокомпонентных системах» (№ГР 0105ТД202), утвержденным координационным советом АН и Министерства образования республики Таджикистан.

Цель работы – заключается в установлении состояния фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{Na,K//SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25⁰С методом трансляции, построении её замкнутой фазовой диаграммы и определении растворимости в обнаруженных этим методом инвариантных точках.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- анализом существующих методов исследования многокомпонентных систем и сопоставлением их с методом трансляции обоснована необходимость применения последнего для исследования пятикомпонентной системы $\text{Na,K//SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$;

- проанализировано состояние изученности исследуемой пятикомпонентной системы и составляющих её четырёх – и трёхкомпонентных систем;

- на основании полученных методом трансляции данных прогнозированы состояния фазовых равновесий исследуемой пятикомпонентной системы, составляющих её четырёхкомпонентных систем и построены их полные замкнутые фазовые диаграммы;
- построенные диаграммы фрагментированы по областям кристаллизации отдельных твёрдых фаз (для уровня четырёхкомпонентного состава) и совместной кристаллизации двух фаз (для уровня пятикомпонентного состава);
- показаны примеры экспериментального определения растворимости в нонвариантных точках, найденных методом трансляции.

Научная новизна работы состоит в том, что:

- впервые методом трансляции установлены возможные фазовые равновесия на геометрических образах пятикомпонентной системы Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O и составляющих её четырёхкомпонентных системах Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaHCO₃-H₂O; K₂SO₄-K₂CO₃-KHCO₃-H₂O; Na,K//SO₄,CO₃-H₂O; Na,K//CO₃,HCO₃-H₂O и Na,K//SO₄,HCO₃-H₂O при 0 и 25⁰С;
- на основании полученных методом трансляции данных впервые построена замкнутая фазовая диаграмма пятикомпонентной системы Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O и составляющих её четырёхкомпонентных систем Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaHCO₃-H₂O; K₂SO₄-K₂CO₃-KHCO₃-H₂O; Na,K//SO₄,CO₃-H₂O; Na,K//CO₃,HCO₃-H₂O и Na,K//SO₄,HCO₃-H₂O при 0 и 25⁰С;
- построенные методом трансляции диаграммы фрагментированы по областям кристаллизации отдельных индивидуальных твёрдых фаз (для уровня четырёхкомпонентного состава) и совместной кристаллизации двух фаз (для уровня пятикомпонентного состава);
- экспериментально исследована растворимость в нонвариантных точках системы: Na,K//CO₃,HCO₃-H₂O при 0⁰С и K₂SO₄-K₂CO₃-KHCO₃-H₂O при 25⁰С и впервые построены их диаграммы растворимости.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в том, что:

- найденные методом трансляции фазовые равновесия на геометрических образах исследованных систем могут служить справочным материалом;
- установленные закономерности фазовых равновесий и показатели растворимости в исследованных системах могут служить научной основой для разработки оптимальных условий галургической переработки полиминерального природного и технического сырья, содержащих карбонаты, гидрокарбонаты и сульфаты натрия и калия.

Основные положения, выносимые на защиту:

-Результаты прогнозирования фазовых равновесий в четырёхкомпонентных системах: Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaHCO₃-H₂O; K₂SO₄-K₂CO₃-KHCO₃-H₂O; Na,K//CO₃,HCO₃-H₂O; Na,K//SO₄,CO₃-H₂O и Na,K//SO₄,HCO₃-H₂O при 0 и 25⁰С, а также строения их диаграммы;

-результаты прогнозирования фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{Na,K//SO}_4\text{,CO}_3\text{,HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25⁰С, а также строение её диаграммы;

- результаты исследования растворимости в четырёхкомпонентных системах $\text{Na,K//CO}_3\text{,HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0⁰С и $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25⁰С, а также строения их диаграмм.

Апробация работы. Основное содержание диссертационной работы докладывалось и обсуждалось на ежегодных научных конференциях профессорско-преподавательского состава Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни (Душанбе, 2005-2009г.г.); республиканской научной конференции «Молодёжь и мир размышлений» (Душанбе, 2006-2007г.г.); республиканской научно-практической конференции «Вода для жизни» (Душанбе, 2005г.); Международной конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты» (Душанбе, 2006г.); республиканской научно-практической конференции «Достижения химической науки и вопросы её преподавания» (Душанбе, 2006г.); Международной конференции «CALPHAD XXXVI» the Pennsylvania State University (США, Пенсильвания, 2007г.); Международной конференции «JMLG-EMLG» 30th symposium on solution chemistry (Япония, Фукуока, 2007г.); Международной конференции «Modern physical chemistry for Advanced Materials»(Украина, Харьков, 2007г.); Республиканской конференции «Современное состояние, проблемы, перспективы охраны и рационального использования природных ресурсов Таджикистана», посвященной 100-летию профессора Шукурова О. Ш. (Душанбе, 2008 г.); Международной конференции «CALPHAD XXXVII» the Helsinki University of technology (Финляндия, Саариселка, 2008г.); Международной конференции «CALPHAD XXXVIII» the Masaryk University (Чехия, Прага, 2009г).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 7 статей и 10 тезисов докладов.

Объём и структура диссертационной работы. Диссертация представляет собой рукопись, изложенную на 118 страницах компьютерного набора, состоит из введения, 4-х глав и выводов, содержит 38 рисунков и 36 таблиц, списка цитируемой литературы включающего 78 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, цели и задачи исследования, раскрыто основное содержание диссертационной работы.

В первой главе рассмотрены основные методы исследования многокомпонентных систем, состояние изученности пятикомпонентной системы $\text{Na,K//SO}_4\text{,CO}_3\text{,HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и составляющих её четырёх- и трехкомпонентных систем.

Во второй главе приведены результаты исследования пятикомпонентной системы $\text{Na,K//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и составляющих её четырёхкомпонентных систем методом трансляции при 0°C .

Во третьей главе приведены результаты исследования пятикомпонентной системы $\text{Na,K//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и составляющих её четырёхкомпонентных систем методом трансляции при 25°C .

Четвёртая глава посвящена экспериментальному изучению растворимости в невариантных точках четырёхкомпонентных систем: $\text{Na,K//CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C ; $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C .

Диссертационная работа завершается общими выводами и списком цитированной литературы.

Приняты следующие условные обозначения: Ар - арканит K_2SO_4 , Кц - калицитинит KHCO_3 , Гз - глазерит $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, Мб - мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Нх - нахколит NaHCO_3 , Тр - трона $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, С.7 - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, С.10 - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, К.1,5 - $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, S - $2\text{KHCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, Q - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1.1. Методы исследования многокомпонентных систем

Закономерности фазовых равновесий в химических системах являются теоретической основой всех технологических процессов, связанных с переработкой природного и технического сырья. Основным методом изучения химических систем является физико-химический анализ, позволяющий устанавливать взаимодействие между их составными частями (компонентами) с последующим построением соответствующих диаграмм состояния (растворимости, плавкости) или диаграмм фазовых равновесий (фазовых комплексов). Системы, содержащие до четырёх компонентов, изображаются геометрическими фигурами в пространстве трех измерений, то есть фигурами реального пространства. При увеличении числа компонентов более четырёх для изображения системы фигуры трехмерного пространства не приемлемы.

Следует отметить, что с увеличением числа компонентов растёт также и число геометрических образов (невариантных точек, моновариантных кривых, дивариантные поля). Изобилие геометрических образов в системе приводит к уменьшению различия в составе равновесной жидкой фазы, что усложняет их экспериментальное определение.

Увеличение числа компонентов в химических системах также усложняет их диаграммы, и становится невозможным изображение этих диаграмм в области всего состава системы на одном чертеже.

Существует ряд основных направлений в методологии физико-химического анализа многокомпонентных систем (триангуляции, сингулярных звёзд, фазовые единичные блоки, минимизации термодинамического потенциала, графоаналитические и др.). Однако все они имеют ограничения в своём применении, связанные с размерностью геометрических фигур реального пространства, необходимости образования

новых фаз, наличия математического аппарата для точных термодинамических расчётов и т. д.

Вместе с тем, в связи с введением в теорию и практику физико-химического анализа принципа совместимости, появились новые возможности исследования фазовых равновесий в многокомпонентных системах.

Согласно принципу совместимости, при построении диаграмм фазовых равновесий (фазовый комплекс) имеет место совмещение элементов строения n и $n+1$ компонентных систем в одной диаграмме. Исходя из принципа совместимости и свойства геометрических образов n -компонентных систем увеличивать свою размерность при переходе в $n+1$ компонентную, разработан широко известный и апробированный метод прогнозирования фазовых равновесий в многокомпонентных системах – метод трансляции. Согласно методу трансляции, геометрические образы n компонентных систем, транслируясь на уровень $n+1$ компонентного состава, трансформируются и согласно законам топологии, с соблюдением правила фаз Гиббса, взаимно пересекаясь, образуют элементы строения системы на этом уровне компонентности.

Нами для исследования фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{Na, K} // \text{SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ использован метод трансляции.

1.2. Состояние изученности пятикомпонентной системы $\text{Na, K} // \text{SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и её составных частей

Исследуемая пятикомпонентная система включает следующие четырехкомпонентные: $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na, K} // \text{SO}_4, \text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na, K} // \text{CO}_3, \text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na, K} // \text{SO}_4, \text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и трёхкомпонентные: $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaHCO}_3 - \text{KHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ системы.

Как показывают литературные данные, пятикомпонентная система $\text{Na, K} // \text{SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ не исследована вообще. Из пяти четырёхкомпонентных систем исследованы только две: $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C и 25°C и $\text{Na, K} // \text{CO}_3, \text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C методом растворимости. Однако для них не построены ни диаграммы растворимости, ни диаграммы фазовых равновесий (фазового комплекса). Из девяти трёхкомпонентных систем не исследована только одна система $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C . Остальные восемь трёхкомпонентных систем исследованы методом растворимости при 0 и 25°C , данные которых использованы при прогнозировании состояния фазовых равновесиях в четырёхкомпонентных системах методом трансляции. При этом, состояние неисследованной трёхкомпонентной системы принято как простое эвтоническое. Сведения о состоянии изученности пятикомпонентной системы $\text{Na, K} // \text{SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, составляющих её четырёх – и трёхкомпонентных систем представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состояние изученности пятикомпонентной системы Na,K //SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O и составляющих её четырёх – и трёхкомпонентных систем при 0 и 25 °С

№ п/п	Системы	Компонентность	Изотерма	
			0 °С	25 °С
1.	Na,K //SO ₄ ,CO ₃ ,HCO ₃ -H ₂ O	5	-	-
2.	Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -NaHCO ₃ -H ₂ O	4	+	+
3.	K ₂ SO ₄ -K ₂ CO ₃ -KHCO ₃ -H ₂ O	4	-	-
4.	Na,K //SO ₄ ,CO ₃ -H ₂ O	4	-	-
5.	Na,K//SO ₄ , HCO ₃ -H ₂ O	4	-	-
6.	Na,K //CO ₃ , HCO ₃ -H ₂ O	4	-	+
7.	Na ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄ - H ₂ O	3	+	+
8.	Na ₂ CO ₃ - K ₂ CO ₃ -H ₂ O	3	+	+
9.	Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	3	+	+
10.	K ₂ SO ₄ - K ₂ CO ₃ -H ₂ O	3	+	+
11.	Na ₂ SO ₄ -NaHCO ₃ - H ₂ O	3	+	+
12.	Na ₂ CO ₃ -NaHCO ₃ - H ₂ O	3	+	+
13.	K ₂ SO ₄ -KHCO ₃ - H ₂ O	3	-	+
14.	K ₂ CO ₃ -KHCO ₃ - H ₂ O	3	+	+
15.	NaHCO ₃ -KHCO ₃ - H ₂ O	3	+	+

2.1. Прогнозирование фазовых равновесий в четырёхкомпонентных системах, составляющих пятикомпонентную систему Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O, методом трансляции при 0°С

2.1.1. Четырёхкомпонентная система Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaHCO₃-H₂O

Данная четырехкомпонентная система включает трехкомпонентные системы: Na₂SO₄-Na₂CO₃-H₂O; Na₂CO₃-NaHCO₃-H₂O и Na₂SO₄-NaHCO₃-H₂O, для которых при 0°С характерно по одной неинвариантной точке с равновесными твёрдыми фазами Мб+ С·10, Нх + С·10 и Мб+ Нх. Сочетание (трансляция) этих неинвариантных точек на уровне четырёхкомпонентного состава даёт одну неинвариантную точку E₁⁴ с равновесными твёрдыми фазами Мб+ С·10+Нх, здесь и далее E – неинвариантная точка, где нижний индекс – означает порядковый номер, а верхний индекс – компонентность системы.

2.1.2. Четырёхкомпонентная система K₂SO₄-K₂CO₃-KHCO₃-H₂O

Данная четырехкомпонентная система включает трехкомпонентные системы: K₂SO₄-K₂CO₃-H₂O; K₂SO₄-KHCO₃-H₂O и K₂CO₃-KHCO₃-H₂O, для системы K₂SO₄-K₂CO₃-H₂O и K₂SO₄-KHCO₃-H₂O при 0°С характерно по одной неинвариантной точке с равновесными твёрдыми фазами Ар + К·1,5; Ар + Кц, в системе образуется новая фаза S и для нее характерны две

нонвариантные точки $K \cdot 1,5 + S$ и $S + Kц$. Трансляция этих нонвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт две нонвариантные точки (E_2^4 и E_3^4) с равновесными твёрдыми фазами $Ap + Kц + S$ и $Ap + K \cdot 1,5 + S$.

2.1.3. Четырёхкомпонентная система $Na, K // SO_4, HCO_3 - H_2O$

Данная четырёхкомпонентная система включает трехкомпонентные системы: $Na_2SO_4 - NaHCO_3 - H_2O$; $K_2SO_4 - KHCO_3 - H_2O$; $Na_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2O$ и $NaHCO_3 - KHCO_3 - H_2O$. Для системы $Na_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2O$ характерны две нонвариантные точки, а для трех остальных – по одной нонвариантной точке. Трансляция этих нонвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт три нонвариантные точки (E_4^4 , E_5^4 , E_6^4) с равновесными твёрдыми фазами: $Мб + Гз + Нх$; $Нх + Кц + Гз$; и $Гз + Ap + Кц$.

2.1.4. Четырёхкомпонентная система $Na, K // SO_4, CO_3 - H_2O$

Данная четырёхкомпонентная система включает трехкомпонентные системы: $Na_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2O$; $Na_2CO_3 - K_2CO_3 - H_2O$; $Na_2CO_3 - Na_2SO_4 - H_2O$ и $K_2CO_3 - K_2SO_4 - H_2O$. Для первой и второй системы характерны две нонвариантные точки, а для двух остальных – по одной нонвариантной точке. При трансляции на уровень четырёхкомпонентного состава эти тройные нонвариантные точки дают следующие нонвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: $E_7^4 = Гз + Мб + C \cdot 10$; $E_8^4 = C \cdot 10 + Q + Гз$; $E_9^4 = Ap + Гз + Q$ и $E_{10}^4 = Ap + K \cdot 1,5 + Q$;

2.1.5. Четырёхкомпонентная система $Na, K // CO_3, HCO_3 - H_2O$

Данная четырёхкомпонентная система включает следующие трехкомпонентные системы: $Na_2CO_3 - K_2CO_3 - H_2O$; $NaHCO_3 - KHCO_3 - H_2O$; $Na_2CO_3 - NaHCO_3 - H_2O$ и $K_2CO_3 - KHCO_3 - H_2O$. Для первой и последней систем характерны по две, а для второй и третьей систем – по одной нонвариантной точке. При трансляции на уровень четырёхкомпонентного состава они дают следующие четыре нонвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: $E_{11}^4 = Нх + Кц + S$; $E_{12}^4 = Нх + C \cdot 10 + Q$; $E_{13}^4 = Нх + Q + S$ и $E_{14}^4 = Q + S + K \cdot 1,5$.

Обнаруженные методом трансляции нонвариантные точки уровня четырёхкомпонентного состава пятикомпонентной системы $Na, K // SO_4, CO_3, HCO_3 - H_2O$ при $0^\circ C$ скомпонованы в табл.2.

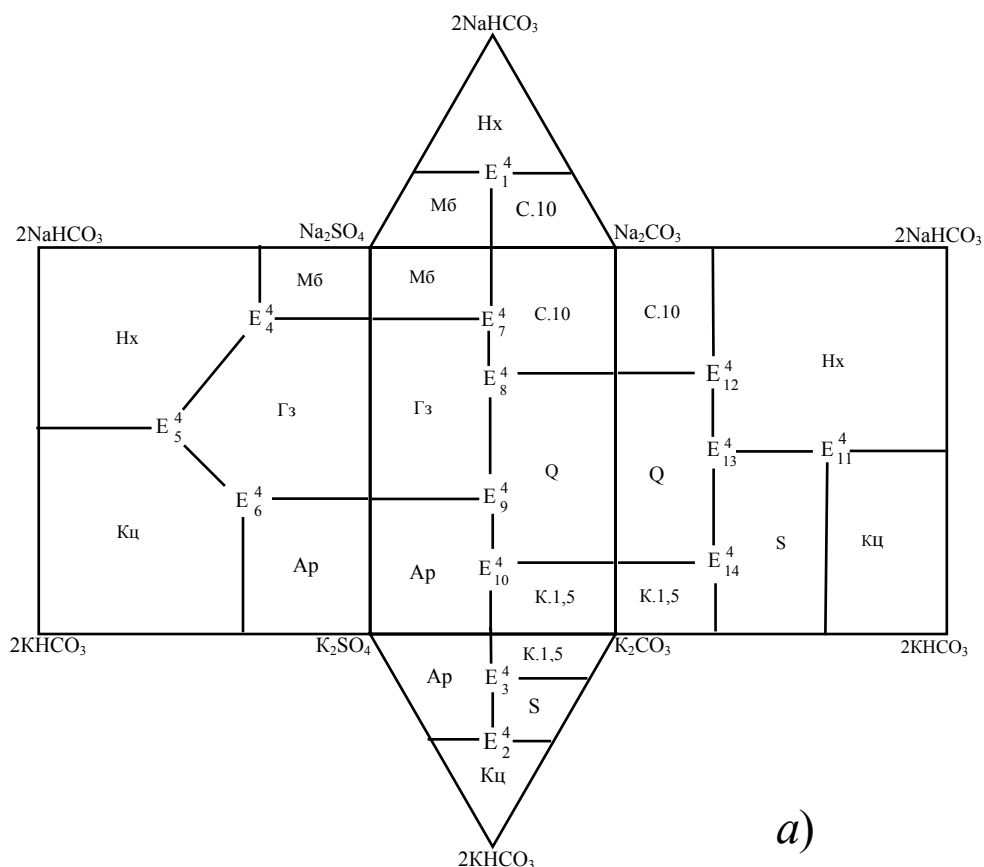
Таблица 2

Четверные нонвариантные точки системы $Na, K // SO_4, CO_3, HCO_3 - H_2O$ при $0^\circ C$, найденные методом трансляции

Система	Нонвариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
1	2	3
$Na_2SO_4 - Na_2CO_3 - NaHCO_3 - H_2O$	E_1^4	$Мб + C \cdot 10 + Нх$

1	2	3
$K_2SO_4-K_2CO_3-KHCO_3-H_2O$	E_2^4 E_3^4	$Ap + Kц + S$ $Ap + K.1,5 + S$
$Na, K // SO_4, HCO_3 - H_2O$	E_4^4 E_5^4 E_6^4	$Mб + Гз + Hx$ $Hx + Kц + Гз$ $Гз + Ap + Kц$
$Na, K // SO_4, CO_3 - H_2O$	E_7^4 E_8^4 E_9^4 E_{10}^4	$Гз + Mб + C.10$ $C.10 + Q + Гз$ $Ap + Гз + Q$ $Ap + K.1,5 + Q$
$Na, K // CO_3, HCO_3 - H_2O$	E_{11}^4 E_{12}^4 E_{13}^4 E_{14}^4	$Hx + Kц + S$ $Hx + C.10 + Q$ $Hx + Q + S$ $Q + S + K.1,5$

На основании данных табл. 2 построена диаграмма фазовых равновесий системы $Na, K // SO_4, CO_3, HCO_3 - H_2O$ при 0^0C на уровне четырёхкомпонентного состава. На рис.1 а) солевая часть построенной диаграммы представлена в виде «развёртки» призмы, а на рис. 1. б) её схематический вид, после объединения идентичных полей кристаллизации равновесных твёрдых фаз.



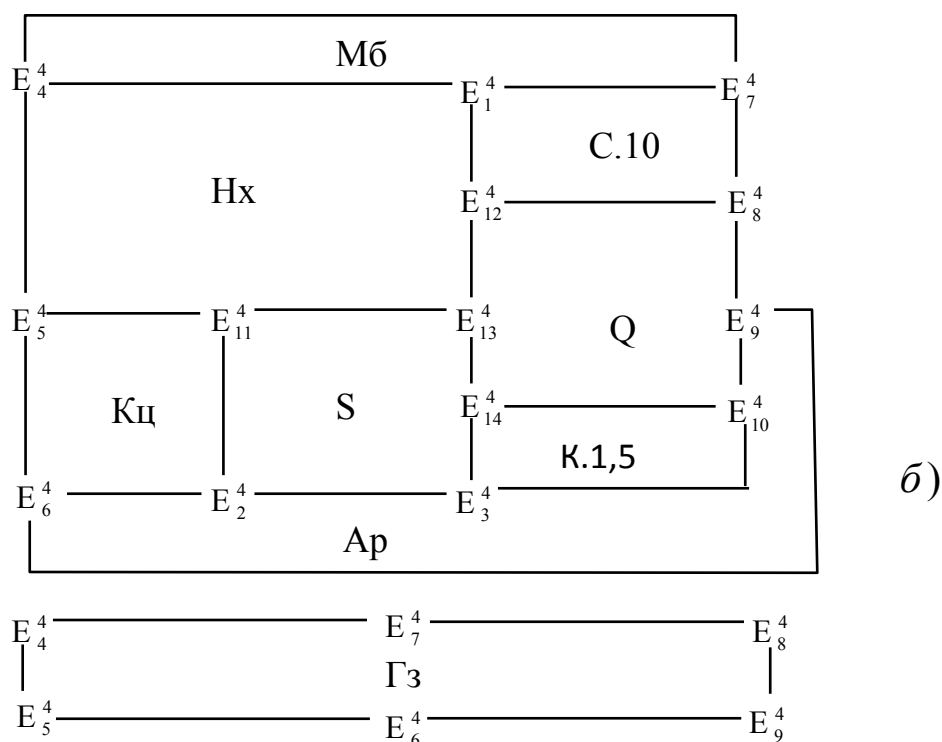


Рис. 1. Диаграмма фазовых равновесий системы Na,K//
 $\text{SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне четырёхкомпонентного состава:
 а) в виде «развёртки» призмы, б) схематически

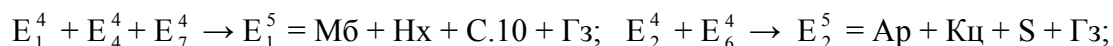
Диаграмма, представленная рис. 1 б) в дальнейшем может служить основой (матрицей) для нанесения на ней элементов строения исследуемой системы на уровне пятикомпонентного состава.

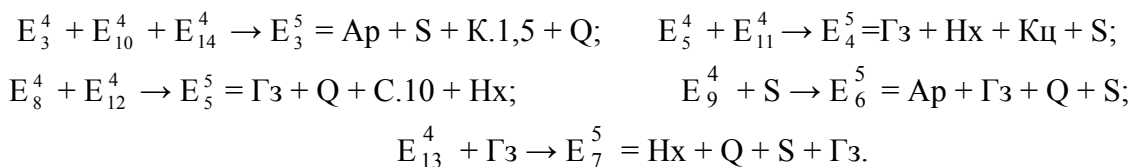
Как видно из рис. 1, для системы Na,K// $\text{SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне четырёхкомпонентного состава характерно наличие 9 дивариантных полей (поля кристаллизации индивидуальных твёрдых фаз), 20 моновариантных кривых (кривые совместной кристаллизации двух фаз) и 14 нонвариантных точек (точки совместной кристаллизации трех фаз).

2.2. Прогнозирование фазовых равновесий в пятикомпонентной системе Na,K// $\text{SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C методом трансляции

Для прогнозирования фазовых равновесий в пятикомпонентной системе Na,K// $\text{SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C методом трансляции использованы данные о фазовых равновесиях в нонвариантных точках четырёхкомпонентных систем, скомпонованных в табл. 2.

При трансляции нонвариантных точек четырёхкомпонентных систем на уровень пятикомпонентного состава образуются следующие пятерные нонвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами:





На основе полученных данных построена схематическая диаграмма фазовых равновесий пятикомпонентной системы Na,K// SO₄,CO₃,HCO₃ – H₂O при 0⁰C, которая представлена на рис. 2.

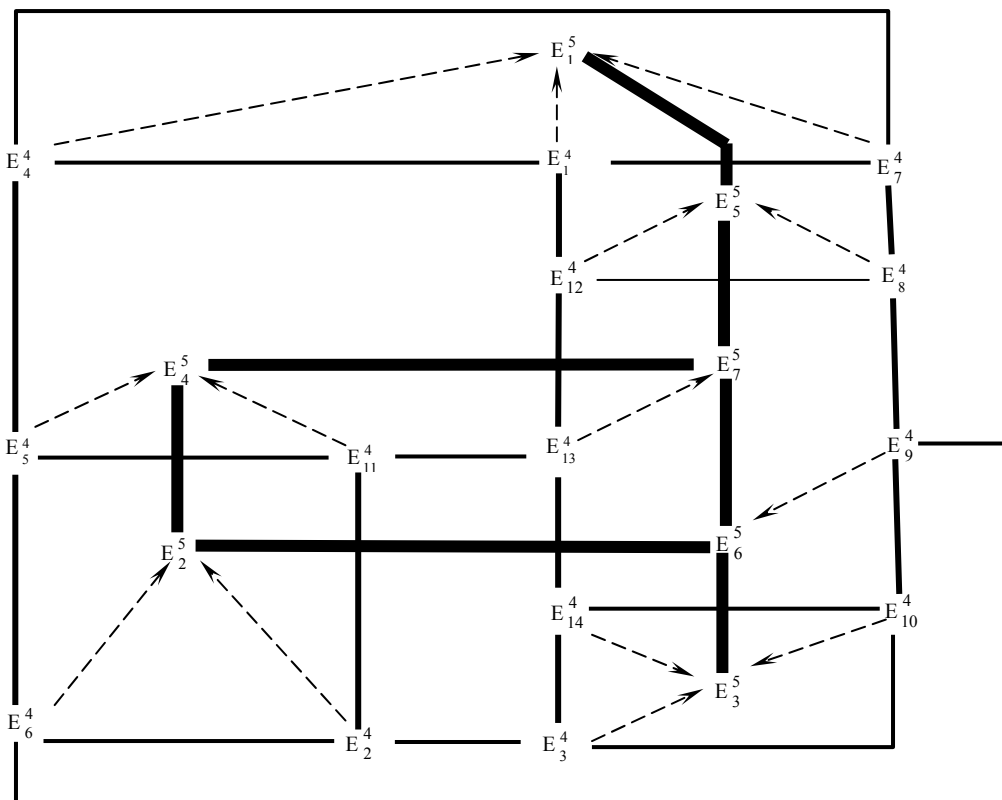
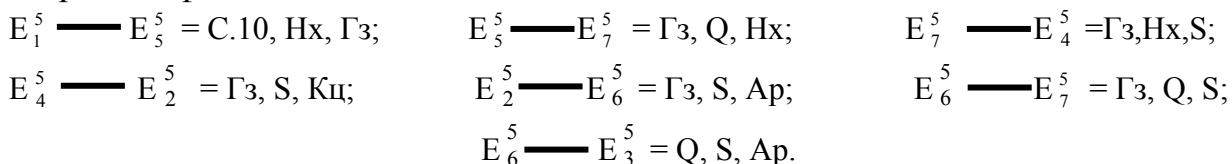


Рис.2. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,K// SO₄,CO₃,HCO₃ – H₂O при 0⁰C на уровне пятикомпонентного состава, построенная методом трансляции

На рис. 2 тонкие сплошные линии обозначают моновариантные кривые уровня четырёхкомпонентного состава, а характерные им равновесные твёрдые фазы представлены на рис.1. Пунктирные линии обозначают моновариантные кривые, образованные при трансляции соответствующих невариантных точек уровня четырёхкомпонентного состава и характеризующий их фазовый состав осадков идентичен фазовому составу этих невариантных точек, представленных в табл. 2. Толстые сплошные линии обозначают моновариантные кривые, проходящие между пятерными невариантными точками и характеризуются следующими равновесными твёрдыми фазами:



Анализ структуры построенной диаграммы показывает, что для пятикомпонентной системы Na,K// SO₄,CO₃,HCO₃ – H₂O при 0⁰C характерно наличие 22-дивариантных полей, 21-моновариантных кривых и 7-нонвариантных точек.

3.1. Прогнозирование фазовых равновесий в четырёхкомпонентных системах, составляющих пятикомпонентную систему Na,K// SO₄,CO₃,HCO₃ – H₂O, методом трансляции при 25⁰C

3.1.1. Четырёхкомпонентная система Na₂SO₄-Na₂CO₃ -NaHCO₃-H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает трёхкомпонентные системы: Na₂SO₄-Na₂CO₃ -H₂O; Na₂SO₄-NaHCO₃-H₂O и Na₂CO₃ -NaHCO₃-H₂O. Для второй системы характерны две нонвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами Нх + Тр и Тр + С·10, а для двух остальных – по одной нонвариантной точке с равновесными твёрдыми фазами Мб + С·10 и Мб + Нх. В трёхкомпонентной системе Na₂CO₃ –NaHCO₃ – H₂O с повышением температуры до 25⁰C появляется новая фаза – смешанная соль Na₂CO₃·NaHCO₃·2H₂O, которая известна под названием трона (Тр). Это, согласно одному из основных принципов физико-химического анализа – принципу соответствия, способствует появлению дополнительных геометрических образов. Трансляция тройных нонвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт следующие четверные нонвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: E₁⁴ = Мб + Нх + Тр и E₂⁴ = С·10 + Тр + Мб.

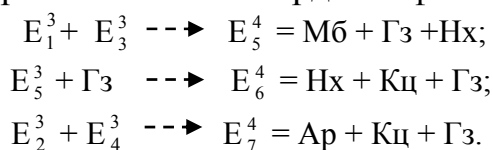
3.1.2. Четырёхкомпонентная система K₂SO₄-K₂CO₃-KHCO₃-H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает трёхкомпонентные системы: K₂SO₄ -K₂CO₃ -H₂O; K₂SO₄ - KHCO₃ -H₂O и K₂CO₃ - KHCO₃-H₂O, для первой и второй системы при 25⁰C характерно по одной нонвариантной точке с равновесными твёрдыми фазами: Ар + К·1,5 и Ар + Кц. Для третьей системы характерны две нонвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: К·1,5 + S и S + Кц. Трансляция этих нонвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт две нонвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами E₃⁴ = Ар + S + Кц и E₄⁴ = Ар + К·1,5 + S.

3.1.3. Четырёхкомпонентная система Na, K // SO₄, HCO₃ - H₂O

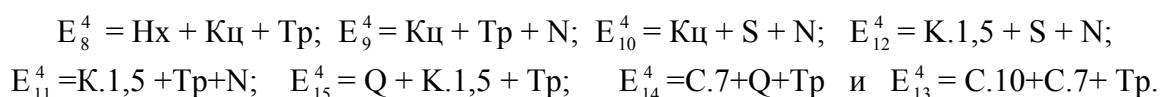
Данная четырёхкомпонентная система включает трёхкомпонентные системы: Na₂SO₄ - K₂SO₄ -H₂O; NaHCO₃-KHCO₃-H₂O; Na₂SO₄-NaHCO₃ -H₂O и K₂SO₄ -KHCO₃ -H₂O. Для первой системы характерны две тройные нонвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: Мб + Гз и Мб + Нх. Для остальных трёхкомпонентных систем характерно по одной тройной нонвариантной точки с равновесными твёрдыми фазами: Мб + Нх; Ар + Кц и Нх + Кц , соответственно. Трансляция тройных нонвариантных точек на

уровень четырёхкомпонентного состава даёт следующие четверные невариантные точки с равновесными твёрдыми фазами:



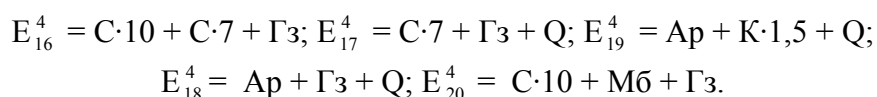
3.1.4. Четырёхкомпонентная система Na, K // CO₃, HCO₃ - H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает трехкомпонентные системы: Na₂CO₃-K₂CO₃-H₂O; NaHCO₃-KHCO₃-H₂O; Na₂CO₃ - NaHCO₃ - H₂O и K₂CO₃ - KHCO₃ - H₂O. Для первой системы характерны три тройные невариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: С.10+С.7; С.7 + Q; Q + К.1,5. Вторая трехкомпонентная система является простой эвтонической и для неё характерна одна тройная невариантная точка с равновесными твёрдыми фазами Нх+Кц. Для остальных двух трехкомпонентных систем характерно по две тройные невариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: Кц + S; S + К.1,5 и Нх + Тр; Тр + С.10, соответственно. Трансляция тройных невариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт следующие четверные невариантные точки с равновесными твёрдыми фазами:



3.1.5. Четырёхкомпонентная система Na,K//SO₄,CO₃-H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает трехкомпонентные системы: Na₂CO₃ -K₂CO₃ -H₂O; Na₂SO₄ -K₂SO₄ -H₂O; Na₂SO₄ -Na₂CO₃ -H₂O и K₂SO₄ -K₂CO₃ -H₂O, для первой системы при 0⁰С характерны три невариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: С·10 + С·7; Q + С·7 и Q+К·1,5. Для второй системы характерны две невариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: Мб + Гз и Гз + Ар. Для каждой третьей и четвёртой системы характерно по одной невариантной точки с равновесными твёрдыми фазами: С·10 + Мб и К·1,5 + Ар. Трансляция этих невариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт пять невариантных точек с равновесными твёрдыми фазами:



Обнаруженные методом трансляции невариантные точки уровня четырёхкомпонентного состава пятикомпонентной системы Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃ - H₂O при 25⁰С скомпонованы в табл.3.

Таблица 3

Четверные невариантные точки системы Na,K// SO₄,CO₃,HCO₃ – H₂O
при 25⁰С, найденные методом трансляции

Система	Невариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -NaHCO ₃ -H ₂ O	E ₁ ⁴	Мб + Нх + Тр
	E ₂ ⁴	С·10 + Тр + Мб
K ₂ SO ₄ -K ₂ CO ₃ -KHCO ₃ -H ₂ O	E ₃ ⁴	Ар + S + Кц
	E ₄ ⁴	Ар + К·1,5 + S
Na, K // SO ₄ , HCO ₃ - H ₂ O	E ₅ ⁴	Мб + Гз + Нх
	E ₆ ⁴	Нх + Кц + Гз
	E ₇ ⁴	Ар + Кц + Гз
Na, K // CO ₃ , HCO ₃ - H ₂ O	E ₈ ⁴	Нх + Кц + Тр
	E ₉ ⁴	Кц + Тр + N
	E ₁₀ ⁴	Кц + S + N
	E ₁₁ ⁴	К·1,5 + Тр + N
	E ₁₂ ⁴	К·1,5 + S + N
	E ₁₃ ⁴	С·10 + С·7 + Тр
	E ₁₄ ⁴	С·7 + Q + Тр
	E ₁₅ ⁴	Q + К·1,5 + Тр
Na,K//SO ₄ ,CO ₃ -H ₂ O	E ₁₆ ⁴	С·10 + С·7 + Гз
	E ₁₇ ⁴	С·7 + Гз + Q
	E ₁₈ ⁴	Ар + Гз + Q
	E ₁₉ ⁴	Ар + К·1,5 + Q
	E ₂₀ ⁴	С·10 + Мб + Гз

На основании данных табл. 3 построена диаграмма фазовых равновесий системы Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O при 25⁰С на уровне четырёхкомпонентного состава. На рис. 3 а) солевая часть построенной диаграммы представлена в виде «развёртки» призмы, а на рис. 3 б) её схематический вид, после объединения идентичных полей кристаллизации равновесных твёрдых фаз.

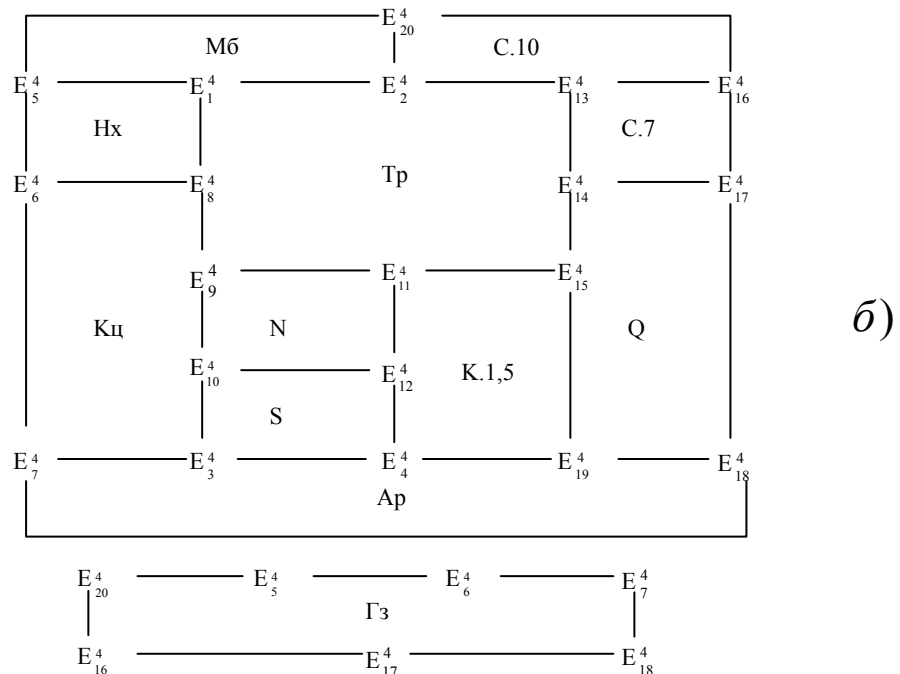
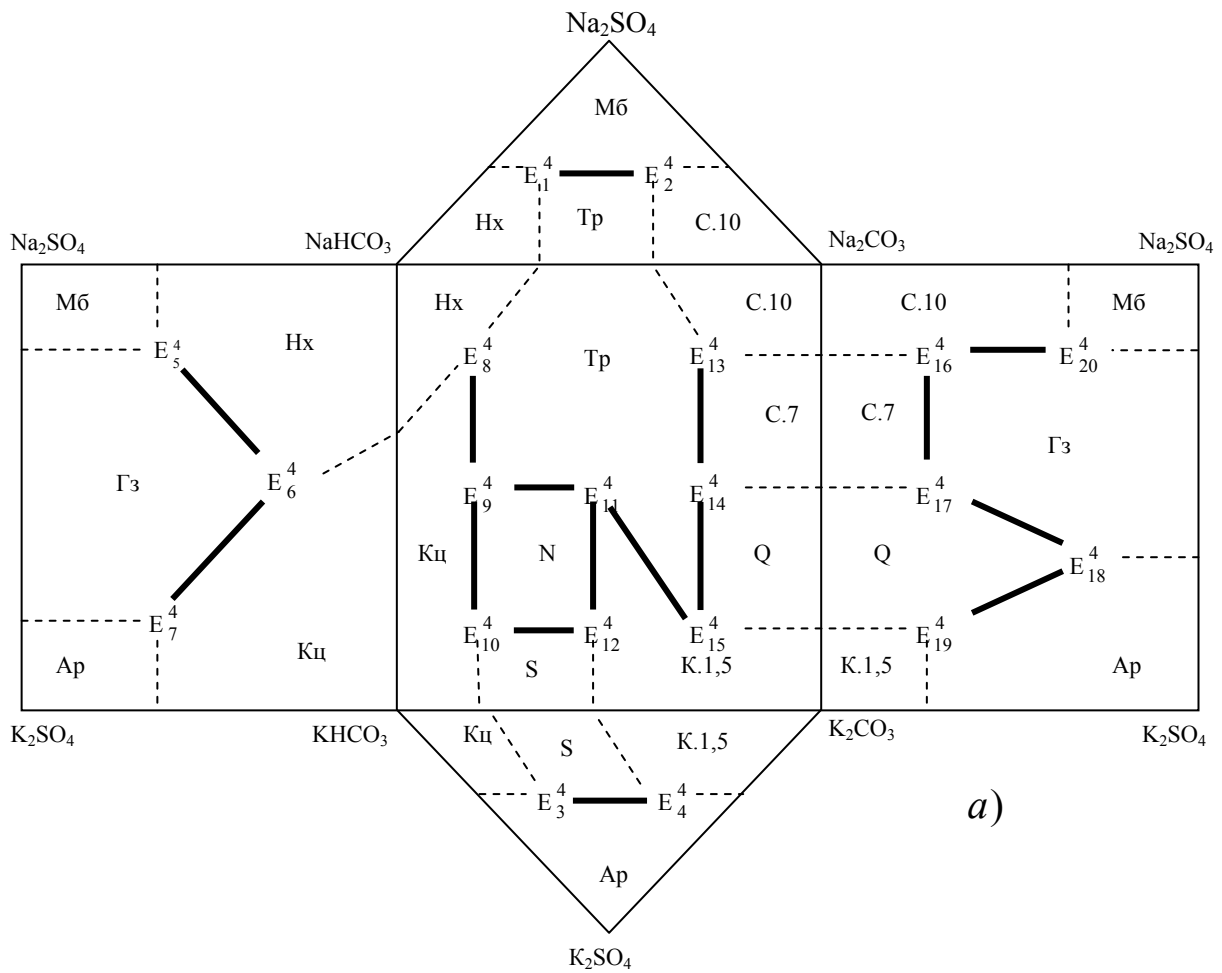


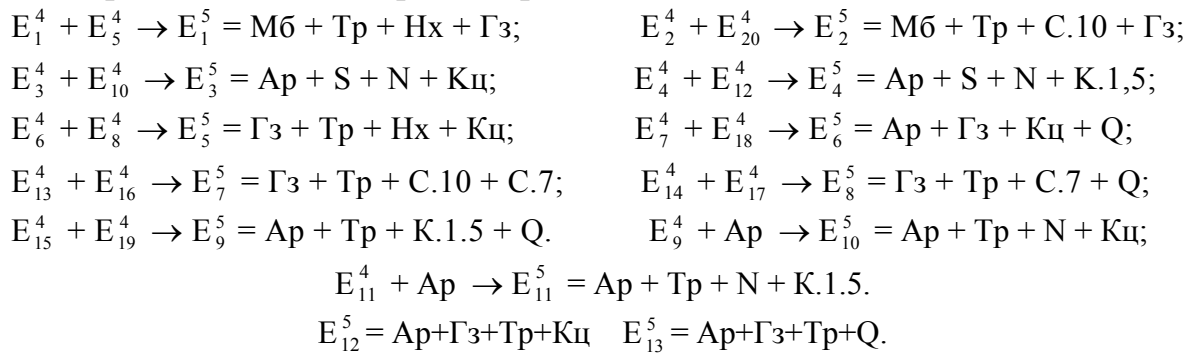
Рис. 3. Диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na,K//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне четырёхкомпонентного состава: а) в виде «развёртки» призмы; б) схематически.

Как видно из рис.3, для системы $\text{Na,K//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне четырёхкомпонентного состава характерно наличие 12

дивариантных полей (поля кристаллизации индивидуальных твёрдых фаз), 30 моновариантных кривых (кривые совместной кристаллизации двух фаз) и 20 нонвариантных точек (точки совместной кристаллизации трех фаз).

3.2. Прогнозирование фазовых равновесий в пятикомпонентной системе Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃ – H₂O при 25⁰C методом трансляции

Для прогнозирования фазовых равновесий в пятикомпонентной системе Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃–H₂O при 25⁰C методом трансляции использованы данные о фазовых равновесиях в нонвариантных точках четырёхкомпонентных систем, скомпонованных в табл. 3. При трансляции нонвариантных точек четырёхкомпонентных систем на уровень пятикомпонентного состава образуются следующие пятёрные нонвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами:



На основе полученных данных построена схематическая диаграмма фазовых равновесий пятикомпонентной системы Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃ – H₂O при 25⁰C, которая представлена на рис. 4.

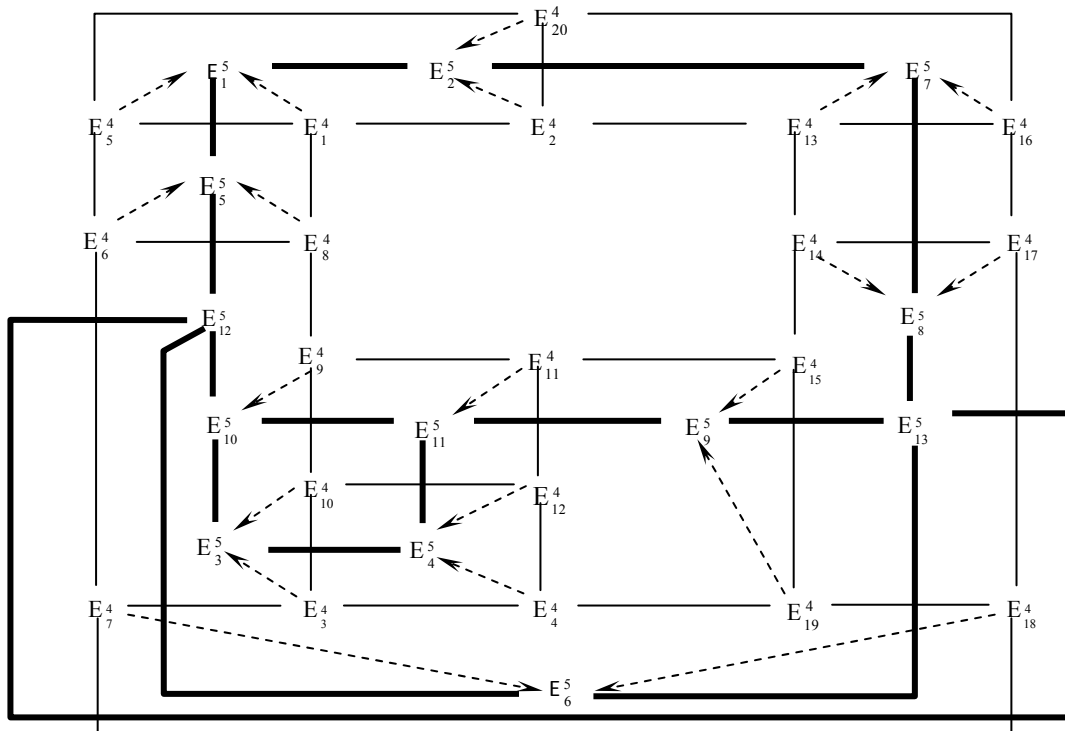
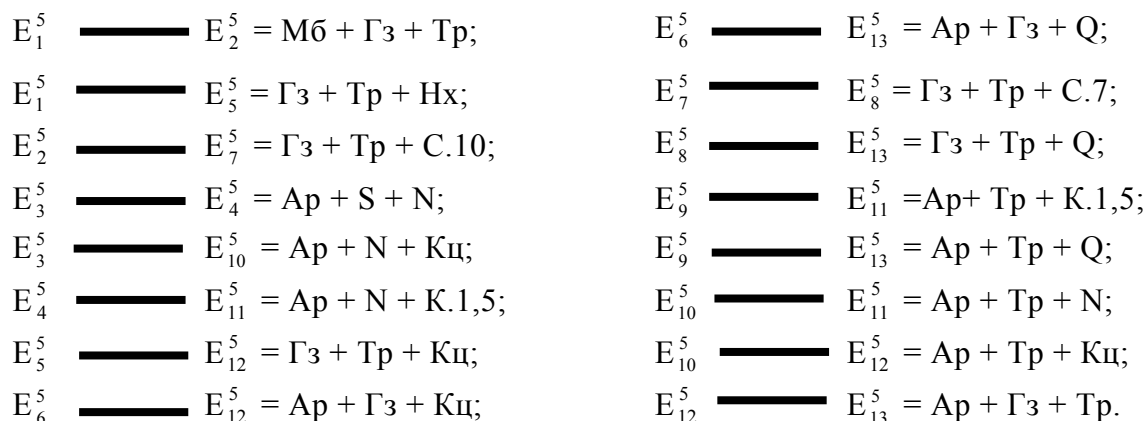


Рис.4. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃ – H₂O при 25⁰C на уровне пятикомпонентного состава, построенная методом трансляции

Как и для диаграммы фазовых равновесий изотермы 0⁰С (рис.2), тонкие сплошные линии обозначают моновариантные кривые уровня четырёхкомпонентного состава, пунктирные линии со стрелками обозначают направления трансляции четверных инвариантных точек и как моновариантные кривые характеризуют равновесия трех твёрдых фаз, соответствующих транслируемым четверным инвариантным точкам с насыщенным раствором. Толстые сплошные линии обозначают моновариантные кривые, проходящие между пятёрными точками, и характеризуются следующими равновесными твёрдыми фазами:



Анализ построенной диаграммы показывает, что для пятикомпонентной системы Na,K// SO₄,CO₃,HCO₃ – H₂O при 25⁰С характерно наличие 32 - дивариантных полей, 36-моновариантных кривых и 13-инвариантных точек.

4.1. Определение растворимости в инвариантных точках, найденных методом трансляции

Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентных системах методом трансляции значительно облегчает их экспериментальное исследование как во времени, так и в экономии материалов, необходимых для проведения эксперимента. Кроме того, предварительное прогнозирование фазовых равновесиях на геометрических образах позволит установить возможные концентрационные условия (параметры) реализации последних, что крайне важно при идентификации парагенезов (сосуществование) равновесных твёрдых фаз в многокомпонентных системах.

4.1.1. Методика определения растворимости в инвариантных точках, установленных методом трансляции

Экспериментальное определение положения инвариантных точек, установленных методом трансляции, осуществляется несколькими путями. Один из таких путей называется «методом донасыщения». Сущность метода заключается в том, что раствор, отвечающий инвариантной точке n – компонентной системы, постепенно донасыщается последующей твёрдой фазой, характерной для $n + 1$ компонентной системы.

Другой путь состоит в том, что конгломерат равновесных твёрдых фаз с насыщенным этими фазами раствором и характерный для транслируемой неинвариантной точки n – компонентной системы, смешивают с таковыми другой транслируемой неинвариантной точкой, которые на уровне $n + 1$ компонентного состава пересекаются в виде соответствующих моноинвариантных кривых с образованием неинвариантной точки уровня $n + 1$ компонентного состава.

В обоих случаях полученную смесь термостатируют при данной температуре до достижения равновесия, которое контролируется периодическим отбором жидкой фазы на химический анализ и визуально с помощью микроскопа за состоянием равновесных твёрдых фаз. После достижения равновесия анализируют состав насыщенного раствора равновесного с твёрдыми фазами осадка и устанавливают координаты неинвариантной точки $n + 1$ компонентного уровня исследуемой системы. На основании полученных результатов строят диаграмму растворимости $n + 1$ компонентной системы.

4.1. 2. Растворимость в неинвариантных точках системы

Na,K//CO₃,HCO₃-H₂O при 0 °С

Данная четырёхкомпонентная система при 0 °С не исследована. Нами она исследовалась методом трансляции и впервые построена её замкнутая фазовая схематическая диаграмма (см. гл. 2.1.3.). В связи с исключительным практическим значением состояния фазовых равновесий в ней, она в данной работе изучена также экспериментально. В настоящем разделе приводятся результаты изучения растворимости в неинвариантных точках системы Na,K//CO₃,HCO₃-H₂O при 0 °С.

Составными частями данной четырёхкомпонентной системы являются карбонаты и гидрокарбонаты натрия и калия, которые при 0 °С кристаллизуются в виде Na₂CO₃·10H₂O (С·10); NaHCO₃ –нарколит (Нх); K₂CO₃·1,5H₂O (К·1,5); KHCO₃ –калицит (Кц); смешанные соли Na₂CO₃·K₂CO₃·6H₂O (Q) и 2KHCO₃·K₂CO₃·1,5H₂O (S).

Для эксперимента использовали следующие реактивы: Na₂CO₃·10H₂O (чда); K₂CO₃ (хч); NaHCO₃ (хч); KHCO₃ (хч), а смешанные соли Q и S для опытов получали согласно литературным данным.

Опыты проводили по следующей схеме. Исходя из данных литературы, нами предварительно были приготовлены смеси осадков с насыщенными растворами, соответствующими неинвариантным точкам составляющих исследуемую четырёхкомпонентную систему трехкомпонентных систем: Na₂CO₃-K₂CO₃-H₂O; Na₂CO₃-NaHCO₃-H₂O; K₂CO₃-KHCO₃-H₂O и NaHCO₃-KHCO₃-H₂O при 0 °С. Смесь термостатировали с помощью ультратермостата U-8 и перемешивали магнитной мешалкой PD-9. Кристаллизацию твёрдых фаз наблюдали с помощью микроскопа «ПОЛАМ-311» и фотографировали цифровым фотоаппаратом «SONY – DSC- S 500». Достижения равновесия определяли по неизменности фазового состава осадков с помощью микроскопа. После

достижения равновесия жидкую фазу от осадка отделяли фильтрованием с помощью вакуумного насоса через обеззоленную (синяя лента) фильтровальную бумагу на воронке Бюхнера. Осадок промывали 96% этиловым спиртом и сушили в сушильном шкафу при температуре 120⁰С.

Анализ равновесной жидкой фазы проводили по известным в литературе методикам, а фазовый состав осадков устанавливали кристаллооптическим и рентгенофазовым методами. Результаты приведены в табл. 4 (здесь и далее данные уровня трёхкомпонентного состава - литературные).

Таблица 4

Растворимость в невариантных точках системы
Na,K//CO₃,HCO₃-H₂O при 0⁰С

№ точек	Состав жидкой фазы, мас.%					Фазовый состав осадков
	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃	K ₂ CO ₃	KHCO ₃	H ₂ O	
E ₁ ³	5,80	4,52	-	-	89,68	C·10+Hx
E ₂ ³	8,0	-	22,6	-	69,4	C·10 + Q
E ₃ ³	0,7	-	51,4	-	47,9	Q + K·1,5
E ₄ ³	-	-	50,6	1,56	47,84	S + K·1,5
E ₅ ³	-	-	49,1	2,19	48,71	Кц + S
E ₆ ³	-	2,4	-	18,3	79,3	Hx + Кц
E ₁ ⁴	3,5	5,6	3,1	-	87,2	Hx + C·10 + Q
E ₂ ⁴	0,42	-	9,3	13,8	76,48	Q + K·1,5 + S
E ₃ ⁴	-	0,8	8,1	12,0	79,1	Hx + Кц + S
E ₄ ⁴	1,8	3,0	4,3	6,3	84,6	Hx + Q + S

На основании полученных результатов была построена диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы Na,K//CO₃,HCO₃-H₂O при 0⁰С, солевая часть которой представлена на рис.5.

Как видно из рис.5, поле кристаллизации нахколита (NaHCO₃) при 0⁰С занимает значительный объём, что указывает на его малую растворимость.

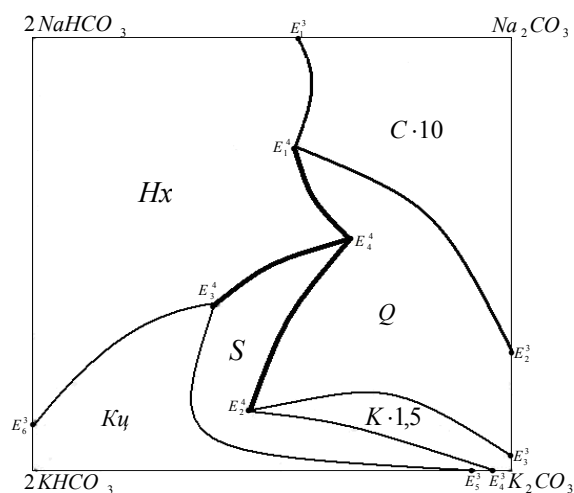


Рис.5. Солевая часть диаграммы растворимости системы Na,K//CO₃,HCO₃-H₂O при 0⁰С.

4.1.3. Растворимость в невариантных точках системы K₂SO₄ - K₂CO₃ - KHCO₃ - H₂O при 25⁰C

Как было отмечено в гл.1, в литературе относительно данной системы при 25⁰C отсутствуют сведения о растворимости и фазовых равновесиях. В гл. 3 рассмотрены фазовые равновесия системы K₂SO₄ - K₂CO₃ - KHCO₃ - H₂O при 25⁰C методом трансляции.

В данном разделе рассмотрены результаты исследования растворимости в невариантных точках системы K₂SO₄ - K₂CO₃ - KHCO₃ - H₂O при 25⁰C, найденные методом трансляции.

Четырёхкомпонентная система K₂SO₄ - K₂CO₃ - KHCO₃ - H₂O включает следующие трехкомпонентные системы: K₂SO₄-K₂CO₃ -H₂O; K₂CO₃-KHCO₃ -H₂O и K₂SO₄ - KHCO₃- H₂O.

Равновесными твёрдыми фазами исследуемой системы при 25⁰C являются: K₂SO₄(Ap), K₂CO₃·1,5H₂O(K·1,5), KHCO₃(Kц) и смешанной соли 2KHCO₃ · K₂CO₃ · 1,5H₂O (S).

Для опытов были использованы следующие реактивы: K₂SO₄ (чда); K₂CO₃ (х.ч) и KHCO₃ (х.ч). Смешанную соль S (2KHCO₃ · K₂CO₃ · 1,5H₂O) для опытов получали согласно литературным данным. Методика проведения опытов рассмотрена в § 4.1.2.

Результаты опытов представлены в табл. 5.

Таблица 5

Растворимость в невариантных точках системы
K₂SO₄ - K₂CO₃ - KHCO₃ - H₂O при 25⁰C

Невариантные точки	Состав насыщенного раствора, масс. %				Фазовый состав осадков
	K ₂ SO ₄	K ₂ CO ₃	KHCO ₃	H ₂ O	
E ₁ ³	0,03	52,8	-	47,17	Ap + K·1,5
E ₂ ³	2,23	-	24,72	73,05	Ap + Kц
E ₃ ³	-	49,48	3,33	47,19	K·1,5 + S
E ₄ ³	-	51,23	2,64	46,13	S + Kц
E ₃ ⁴	3,9	9,1	5,4	81,6	Ap + S + Kц
E ₄ ⁴	2,5	13,2	11,2	73,1	Ap + K·1,5 + S

На основании данных табл. 5. нами впервые построена диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы K₂SO₄ - K₂CO₃ - KHCO₃ - H₂O при 25⁰C. Солевая часть построенной диаграммы в виде равностороннего треугольника представлена на рис. 6.

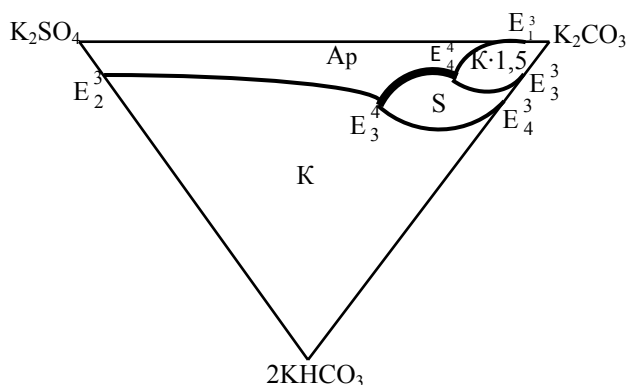


Рис. 6. Солевая часть диаграммы растворимости системы $K_2SO_4 - K_2CO_3 - KHCO_3 - H_2O$ при $25^{\circ}C$.

Равновесные твёрдые фазы исследованных методом растворимости систем: $Na,K//CO_3, HCO_3-H_2O$ при 0° и $K_2SO_4-K_2CO_3-KHCO_3-H_2O$ при $25^{\circ}C$ идентифицированы кристаллооптическим и рентгенофазовым методами анализа.

ВЫВОДЫ

1. Методом трансляции исследованы фазовые равновесия в пятикомпонентной системе $Na,K//SO_4, CO_3, HCO_3-H_2O$ и составляющих её четырёхкомпонентных системах: $Na_2SO_4-Na_2CO_3-NaHCO_3-H_2O$; $K_2SO_4-K_2CO_3-KHCO_3-H_2O$; $Na,K//SO_4, HCO_3-H_2O$; $Na,K//CO_3, HCO_3 -H_2O$ и $Na,K//SO_4, CO_3-H_2O$ при 0 и $25^{\circ}C$.
2. Определены все возможные фазовые равновесия на геометрических образах исследованных систем. Установлено, что для исследуемой пятикомпонентной системы характерно наличие следующего количества геометрических образов, соответственно для 0 и $25^{\circ}C$: дивариантные поля - 22 и 32; моновариантные кривые - 21 и 36; невариантные точки - 7 и 13.
3. На основании полученных методом трансляции данных впервые построены полные замкнутые диаграммы фазовых равновесий пятикомпонентной системы $Na,K//SO_4, CO_3, HCO_3-H_2O$ и составляющих её четырёхкомпонентных систем: $Na_2SO_4-Na_2CO_3-NaHCO_3-H_2O$; $K_2SO_4-K_2CO_3-KHCO_3-H_2O$; $Na,K//SO_4, HCO_3-H_2O$; $Na,K//CO_3, HCO_3 -H_2O$ и $Na,K//SO_4, CO_3-H_2O$ при 0 и $25^{\circ}C$.
4. Все построенные методом трансляции диаграммы фазовых равновесий фрагментированы по областям кристаллизации индивидуальных твёрдых фаз (для уровня четырёхкомпонентного состава) и совместной кристаллизации двух фаз (для уровня пятикомпонентного состава).
5. Впервые исследована растворимость в невариантных точках четырёхкомпонентных систем $Na,K//CO_3, HCO_3-H_2O$ при $0^{\circ}C$ и $K_2SO_4 - K_2CO_3 - KHCO_3 - H_2O$ при $25^{\circ}C$ и на основании полученных данных построены их диаграммы.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Солиев Л., Авлоев Ш., Турсунбадалов Ш. Определение фазовых равновесий водно-солевой системы Na,K//SO₄,CO₃-H₂O при 25⁰C //Материалы республиканской научно-практической конференции «Вода для жизни», Душанбе. 2005.- с. 91-93.
2. Солиев Л., Низомов И., Турсунбадалов Ш. Прогнозирование фазовых равновесий в водно-солевой системе Na,K//CO₃,HCO₃-H₂O при 25⁰C //Материалы республиканской научно-практической конференции «Вода для жизни», Душанбе. 2005.- с. 93-95.
3. Солиев Л., Турсунбадалов Ш. Мусоджонова Дж. Фазовые равновесия в водно-солевой системе Na,K//SO₄,HCO₃-H₂O при 25⁰C//Материалы республиканской научно-практической конференции «Вода для жизни», Душанбе. 2005.- с. 96-97.
4. Солиев Л., Авлоев Ш. Х., Турсунбадалов Ш. Фазовые равновесия в системе Na,K//SO₄,CO₃-H₂O при 0⁰C.// Вестник ТГПУ (серия естественных наук). Душанбе 2005, № 3, с.18-22.
5. Солиев Л. Турсунбадалов Ш., Авлоев Ш. Фазовые равновесия в системе Na,K//SO₄,CO₃-H₂O при 25⁰C//Доклады Академии Наук РТ, 2005, Т.48, N2,с.29-35.
6. Солиев Л., Турсунбадалов Ш., Низомов И. Фазовые равновесия в системе Na,K//CO₃,HCO₃-H₂O при 25⁰C.// Доклады Академии Наук РТ, 2006, Т.49. №2. с. 43-48.
7. Солиев Л., Турсунбадалов Ш., Низомов И. Фазовые равновесия в системе Na,K//CO₃,HCO₃-H₂O при 0⁰C.// Вестник ТГНУ (серия естественных наук). 2006, № 5.(31). с. 137-142.
8. Солиев Л., Авлоев Ш., Турсунбадалов Ш., Низомов И., Мусоджонова Дж. Фазовые равновесия изотермы шестикомпонентной системы Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃,F-H₂O на уровне четырёхкомпонентного состава. //Материалы международной конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». Душанбе. 2006.- с. 83-85.
9. Солиев Л., Авлоев Ш., Турсунбадалов Ш., Низомов И., Мусоджонова Дж. Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентной системе из сульфатов, карбонатов, гидрокарбонатов, фторидов натрия и калия. // Материалы научно-практической конференции «Достижения химической науки и вопросы её преподавания». Душанбе. 2006. с. 81-87.
10. L.Soliev, Sh. Avloev, Sh. Tursunbadalov, I. Nizomov. Forecast of Common (balanced) crystallization of Solts in systems consisting of sulfates, carbonates, bicarbonates and fluorides of sodium and potassium.// GALPHAD XXXVI The Pennsylvania state university. Pennsylvania, May 6 – 11, 2007. P.P. 148-149.
11. L.Soliev, Sh. Avloev, Sh. Tursunbadalov, I. Nizomov, J. Musojonova. Crystallization and Dissolution of Salts in Systems Consisting of Sulfates, Carbonates, Bicarbonates and Fluorides of Sodium and Potassium.//

- «30th Symposium on Solution Chemistry of Japan» Abstracts P.179. November 21-25 2007, Fukuoka University, Fukuoka, Japan.
12. L.Soliev, Sh. Avloev, Sh. Tursunbadalov, I. Nizomov. Phase diagrams of policomponent Systems.//«Modern physical chemistry for Advanced Materials» Abstracts p.p.357-358, June 26-30 2007, Kharkiv, Ukraine.
 13. Солиев Л., Авлоев Ш. Х., Турсунбадалов Ш., Низомов И. М., Мусоджонова Дж. Фазовые равновесия в системе Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃,F-H₂O при 25⁰C на уровне четырёхкомпонентного состава.// Вестник ТГПУ (серия естественных наук). 2008, № 1 (22), с. 57-64.
 14. Солиев Л., Авлоев Ш. Х., Турсунбадалов Ш., Низомов И. М., Мусоджонова Дж. Фазовые равновесия в системе Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃,F-H₂O при 0⁰C на уровне четырёхкомпонентного состава.// Вестник ТГПУ (серия естественных наук). 2008, № 3 (31), с. 47-54.
 15. Солиев Л., Турсунбадалов Ш. Фазовые равновесия в системе Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O при 25⁰C. Журн.неорган.химии., 2008, Т.53, №5, с. 869-875
 16. L.Soliev, Sh.Tursunbadalov. Determination of phase equilibria in the system Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O at 25⁰C. International conference «CALPHAD XXXVII» abstracts P.95, Helsinki University of Technology, June 15-21 2008.
 17. Sh.Tursunbadalov, L.Soliev. Determination of phase equilibria in the system Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O at 0⁰C. International conference «CALPHAD XXXVIII» abstracts P.25, Masaryk University, June 17-22 2009.